

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-068656

(43)Date of publication of application : 25.03.1991

(51)Int.Cl. C08L 81/02
C08K 5/13
C08L 23/02

(21)Application number : 01-206256

(71)Applicant : TORAY IND INC

(22)Date of filing : 08.08.1989

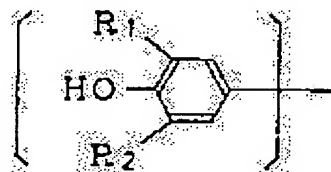
(72)Inventor : KUBO YASUSHI
KOBAYASHI KAZUHIKO
SHIMAZAKI NORIO

(54) POLYPHENYLENE SULFIDE COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To prepare a polyphenylene sulfide compsn. which gives a molded item with an excellent impact strength and gives a melt extruded product forming no ribs on its surface by compounding a small amt. of a hindered phenol compd. into a compsn. comprising a polyphenylene sulfide and a specific olefin copolymer.

CONSTITUTION: 100 pts.wt. compsn. comprising a polyphenylene sulfide and an olefin copolymer obtd. by copolymerizing essential components consisting of 60-90wt.% α -olefin and 1-40wt.% glycidyl α,β -unsatd. carboxylate is compounded with 0.05-5 pts.wt. hindered phenol compd. having at least one structural unit of the formula wherein R1 and R2 are each a 1-6C hydrocarbon group in the molecule [e.g. triethylene glycol bis[(3-t-butyl-5-methyl-4-hydroxyphenyl)propionate]], thus producing a polyphenylene sulfide compsn. which gives a molded item with a high impact strength and flexibility and is excellent in the moldability, so that it gives a melt extruded product, such as a tube or sheet, forming no ribs on its surface.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision]

of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

⑫ 公開特許公報(A)

平3-68656

⑬ Int.Cl.

C 08 L 81/02
C 08 K 5/13
C 08 L 23/02

識別記号

LRG
LCQ

庁内整理番号

8721-4J
7107-4J

⑭ 公開 平成3年(1991)3月25日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全7頁)

⑮ 発明の名称 ポリフェニレンスルフィド組成物

⑯ 特 願 平1-206256

⑰ 出 願 平1(1989)8月8日

⑱ 発 明 者 久 保 安 志 愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東レ株式会社名古屋事業場内
⑱ 発 明 者 小 林 和 彦 愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東レ株式会社名古屋事業場内
⑱ 発 明 者 嶋 崎 周 夫 愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東レ株式会社名古屋事業場内
⑲ 出 願 人 東 レ 株 式 会 社 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

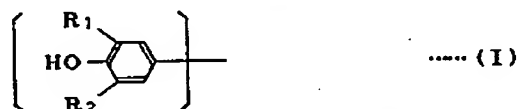
明 細 書

1. 発明の名称

ポリフェニレンスルフィド組成物

2. 特許請求の範囲

(1) ポリフェニレンスルフィドに、 α -オレフィン60～90重量%および α 、 β -不飽和酸のグリシジルエステル1～40重量%を必須成分とするオレフィン系共重合体を含むせしめてなる組成物100重量部に対し、下記式①の構造単位を分子中に少なくとも1つ含むヒンダードフェノール系化合物を0.05～5重量部配合してなることを特徴とするポリフェニレンスルフィド組成物。



(式中、 R_1 および R_2 は炭素数1～6の炭化水素基であり、これらは同一または異なった基であってもよい。)

(2) ポリフェニレンスルフィドが酸処理、熱水処理または有機溶剤による洗浄処理を施されたものであることを特徴とする請求項(1)に記載のポリフェニレンスルフィド組成物。

3. 発明の詳細な説明

<産業上の利用分野>

本発明は衝撃性および柔軟性が良好な成形品を与えることができ、さらには特にチューブやシートなどを溶融押出成形する際に、ブツの発生がなく、成形加工性がすぐれたポリフェニレンスルフィド組成物に関するものである。

<従来の技術>

衝撃性の改良されたポリフェニレンスルフィドとしては、特開昭58-154757号公報にエポキシ基含有オレフィン系重合体として α -オレフィンと α 、 β -不飽和酸のグリシジルエステルからなるオレフィン系共重合体を配合せしめてなる組成物が、また特開昭62-153343号公報、特開昭62-153344号公報および特開昭62-153345号公報に

特定の処理を施したポリフェニレンスルフィドに α -オレフィンと α 、 β -不飽和酸のグリシジルエステルからなるオレフィン系共重合体を配合せしめてなる組成物が開示されている。

<発明が解決しようとする課題>

しかしながら、上記した従来の組成物は、エポキシ基含有オレフィン系共重合体の配合により、その衝撃特性が大幅に改善されるものの、チューブ、シートなどを溶融押出加工する際に過度のポリマ分子間反応や好ましくない副反応に起因するゲルかを起こして、成形品表面にブツが発生したり、機械的性質が損なわれるという問題を包含していた。

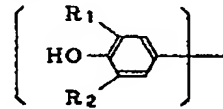
そこで本発明は、衝撃特性および柔軟性が良好な成形品を与えることができ、さらには特にチューブやシートなどを溶融押出成形する際に、ブツの発生がなく、成形加工性がすぐれたポリフェニレンスルフィド組成物の取得を課題とするものである。

<問題を解決するための手段>

%以上、より好ましくは90モル%以上を含む重合体であり、上記繰返し単位が70モル%未満では耐熱性が損なわれるため好ましくない。

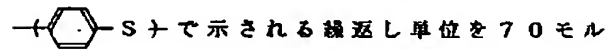
PPSは一般に、特公昭45-3368号公報で代表される製造法により得られる比較的分子量の小さい重合体と、特公昭52-12240号公報で代表される製造法により得られる本質的に線状で比較的高分子量の重合体などがあり、前記特公昭45-3368号公報記載の方法で得られた重合体においては、重合後酸素雰囲気下において加熱することによりあるいは過酸化剤などの架橋剤を添加して加熱することにより高重合度化して用いることも可能であり、本発明においてはいかなる方法により得られたPPSを用いることも可能であるが、本発明の効果が顕著であることおよびPPS自体の靱性がすぐれるという理由で、前記特公昭52-12240号公報で代表される製造法により得られる本質的に線状で比較的高分子量の重合体により好ましく用いられる。

すなわち本発明は、ポリフェニレンスルフィドに、 α -オレフィン60～90重量%および α 、 β -不飽和酸のグリシジルエステル1～40重量%を必須成分とするオレフィン系共重合体を含有せしめてなる組成物100重量部に対し、下記式Ⅰの構造単位を分子中に少なくとも1つ含むヒンダードフェノール系化合物を0.05～5重量部配合してなることを特徴とするポリフェニレンスルフィド組成物を提供するものである。

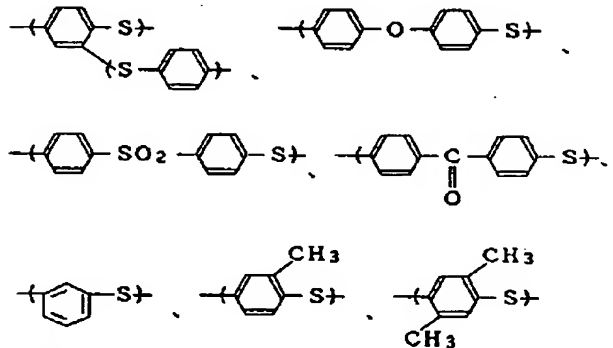


(式中、R₁およびR₂は炭素数1～6の炭化水素基であり、これらは同一または異なった基であってもよい。)

本発明で使用するポリフェニレンスルフィド(以下PPSと称する)とは、構造式



また、PPSはその繰返し単位の30モル%未満を下記の構造式を有する繰返し単位などで構成することが可能である。



本発明で用いられるPPSの溶融粘度は、成形品を得ることが可能であれば特に制限はないが、PPS自体の靱性の面では100ポアズ以上のものが、成形性の面では10,000ポアズ以下のものがより好ましく用いられる。

本発明で用いられるPPSは、上記重合工程を経て生成した後、酸処理、熱水処理または有機溶媒による洗浄を施されたものであることが

好ましい。

酸処理を行う場合は次のとおりである。本発明でPPSの酸処理に用いる酸は、PPSを分解する作用を有しないものであれば特に制限はなく、酢酸、塩酸、硫酸、リン酸、珪酸、炭酸およびプロピル酸などが挙げられ、なかでも酢酸および塩酸がより好ましく用いられるが、硝酸のようなPPSを分解、劣化させるものは好ましくない。

酸処理の方法は、酸または酸の水溶液にPPSを浸漬せしめるなどの方法があり、必要により適宜攪拌または加熱することも可能である。例えば、酢酸を用いる場合、pH4の水溶液を80～90℃に加熱した中にPPS粉末を浸漬し、30分間攪拌することにより十分な効果が得られる。酸処理を施されたPPSは残留している酸または塩などを物理的に除去するため、水または温水で数回洗浄することが必要である。

洗浄に用いる水は、酸処理によるPPSの好ましい化学的変性の効果を損なわない意味で、

気下とすることが望ましい。さらに、この熱水処理操作を終えたPPSは、残留している成分を物理的に除去するため温水で数回洗浄するのが好ましい。

有機溶媒で洗浄する場合は次のとおりである。

本発明でPPSの洗浄に用いる有機溶媒は、PPSを分解する作用などを有しないものであれば特に制限はなく、例えばN-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、1,3-ジメチルイミダゾリジノン、ヘキサメチルホスホラスアミド、ピペラジノン類などの含窒素極性溶媒、ジメチルスルホキシド、ジメチルスルホン、スルホランなどのスルホキシド・スルホン系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、アセトフェノンなどのケトン系溶媒、ジメチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフランなどのエーテル系溶媒、クロロホルム、塩化メチレン、トリクロロエチレン、2塩化エチレン、パークロルエチレン、モノクロロエタン、

蒸留水、脱イオン水であることが好ましい。

熱水処理を行う場合は次のとおりである。

本発明において使用するPPSを熱水処理するにあたり、熱水の温度を100℃以上、より好ましくは120℃以上、さらに好ましくは150℃以上、特に好ましくは170℃以上とすることが重要であり、100℃未満ではPPSの好ましい化学的変性の効果が小さいため好ましくない。

本発明の熱水洗浄によるPPSの好ましい化学的変性の効果を実現するため、使用する水は蒸留水あるいは脱イオン水であることが好ましい。熱水処理の操作は、通常、所定量の水に所定量のPPSを投入し、圧力容器内で加熱、攪拌することにより行われる。PPSと水との割合は、水の多い方が好ましいが、通常、水1ℓに対し、PPS200g以下の浴比が選択される。

また、処理の雰囲気は、末端基の分解は好ましくないで、これを回避するため不活性雰囲気

ジクロロエタン、テトラクロロエタン、パークロルエタン、クロルベンゼンなどのハロゲン系溶媒、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、フェノール、クレゾール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールなどのアルコール・フェノール系溶媒およびベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素系溶媒などが挙げられる。これらの有機溶媒のうちでも、N-メチルピロリドン、アセトン、ジメチルホルムアミドおよびクロロホルムなどの使用が特に好ましい。また、これらの有機溶媒は、1種類または2種類以上の混合で使用される。

有機溶媒による洗浄の方法としては、有機溶媒中にPPSを浸漬せしめるなどの方法があり、必要により適宜攪拌または加熱することも可能である。

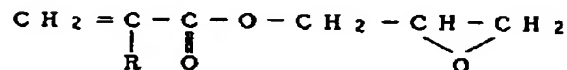
有機溶媒でPPSを洗浄する際の洗浄温度については特に制限はなく、常温～300℃程度

の任意の温度が選択できる。洗浄温度が高くなる程洗浄効率が上がる傾向があるが、通常は常温～150℃の洗浄温度で十分効果が得られる。

圧力容器中で、有機溶媒の沸点以上の温度で加圧下に洗浄することも可能である。また、洗浄時間についても特に制限はない。洗浄条件にもよるが、バッチ式洗浄の場合、通常5分間以上洗浄することにより十分な効果が得られる。また連続式で洗浄することも可能である。

重合により生成したPPSを有機溶媒で洗浄するのみで十分であるが、本発明の効果をさらに発揮させるために、水洗浄または温水洗浄と組み合わせるのが好ましい。また、N-メチルピロリドンなどの高沸点水溶性有機溶媒を用いた場合は、有機溶媒洗浄後、水または温水で洗浄することにより、残存有機溶媒の除去が容易に行えて好ましい。これらの洗浄に用いる水は蒸留水、脱イオン水であることが好ましい。

また、本発明で用いるPPSには、本発明の



(Rは水素原子または低級アルキル基を示す)で示される化合物であり、具体的にはアクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジルおよびエタクリル酸グリシジルなどが挙げられるが、なかでもメタクリル酸グリシジルが好ましく使用される。オレフィン系共重合体における α 、 β -不飽和酸のグリシジルエステルの共重合量は0.5～40重量%、特に3～30重量%が好ましく、0.5重量%未満では衝撃特性向上効果が得られず、40重量%を越えるとPPSとの溶融混練時にゲル化を生じ、押出安定性、成形性および機械的特性が低下するため好ましくない。

また、オレフィン系共重合体には40重量%以下で、かつ本発明の目的を損なわない範囲で、さらに共重合可能な他の不飽和モノマ、例えば、ビニルエーテル、酢酸ビニル、アリビオン酸ビニル、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、

効果を損なわない範囲で、滑剤、結晶核剤、紫外線防止剤、着色材などの通常の添加剤および少量の他種ポリマを添加することができ、さらに、PPSの架橋度を制御する目的で、通常の過酸化剤および特開昭59-131650号公報に記載されているチオホスフィン酸金属塩などの架橋促進剤または特開昭58-204045号公報、特開昭58-20406号公報などに記載されているジアルキル錳ジカルボキシレート、アミノトリアゾールなどの架橋防止剤を配合することも可能である。

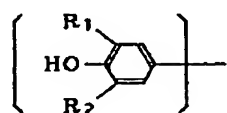
次の、本発明で用いるオレフィン系共重合体とは α -オレフィンと α 、 β -不飽和酸のグリシジルエステルからなる共重合体であり、ここでいう α -オレフィンとしてはエチレン、プロピレンおよびブテン-1などが挙げられるが、なかでもエチレンが好ましく用いられる。また、 α 、 β -不飽和酸のグリシジルエステルとは、一般式

アクリロニトリルおよびスチレンなどを共重合せしめてもよい。

PPSとオレフィン系共重合体の配合割合には特に制限はないが、オレフィン系共重合体が3重量%未満では衝撃特性の効果が得にくく、また、50重量%を越えるとPPSの強度、剛性、耐熱性が損なわれる恐れが生ずるばかりでなく、溶融混練時にゲル化を生じ、押出安定性、成形性が損なわれる傾向が生じるため、PPS50～97重量%に対し、オレフィン系重合体50～3重量%、特にPPS60～95重量%に対し、オレフィン系共重合体40～5重量%の範囲を好ましく選択することができる。

また、本発明においてはエチレン/プロピレン共重合体、エチレン/ブテン共重合体、エチレン/(メタ)アクリル酸およびその誘導体の共重合体およびスチレン/ブタジエン/スチレンブロック共重合体の水添物などのエラストマー成分を上記オレフィン系共重合体と併用することもできる。

本発明で用いるヒンダードフェノール系化合物とは、少なくとも下記式①の構造単位を分子中に少なくとも1つ含む化合物である。



(式中、 R_1 および R_2 は炭素数1～6の炭化水素基であり、これらは同一または異なった基であってもよい。)

本発明で使用し得るヒンダードフェノール系化合物の具体例としてはトリエチレングリコールビス〔3-ターシャリブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル〕プロピオネート〕、1,6-ヘキサジオールビス〔3-(3,5-ジターシャリブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕、2,4-ビス-(*n*-オクチルチオ)-6-(4-ヒドロキシ-3,5-ジターシャリブチルアニリノ)-1,3,5-トリアジン、ペンタエリスリチル-テトラキス〔3-(3,5-ジターシャリブチル-4-ヒドロキシ

フェニル)プロピオネート〕、2,2-チオージエチレンビス〔3-(3,5-ジターシャリブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕、オクタデシル-3-(3,5-ジターシャリブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、2,2-チオビス(4-メチル-6-ターシャリブチルフェノール)、 N, N' -ヘキサメチレンビス(3,5-ジターシャリブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロシンナミド)、3,5-ジターシャリブチル-4-ヒドロキシベンジルフォスフォネートジエチルエステル、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジターシャリブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、ビス(3,5-ジターシャリブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル)カルシウムおよび N, N' -ビス〔3-(3,5-ジターシャリブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニル〕ヒドラジンなどを挙げることができ、これらは各々単体または2種以上の混合物の方で用いることができる。

ヒンダードフェノール系化合物の配合量は、オレフィン系共重合体を含むPPS組成物100重量部に対して、0.05～5重量部、好ましくは0.1～4重量部の範囲が適当である。0.05重量部未満では目的とするブツ改良効果が得られず、5重量部以上では組成物の衝撃強度が低下するため好ましくない。

本発明において、繊維状および/または粒状の強化剤は必須成分ではないが、必要に応じてPPSとオレフィン系共重合体の合計100重量部に対して300重量部を超えない範囲で配合することが可能であり、通常10～200重量部の範囲で配合することにより強度、剛性、耐熱性、寸法安定性などの向上を図ることが可能である。

かかる繊維状強化材としては、ガラス繊維、アルミナ繊維、炭化珪素繊維、セラミック繊維、アスベスト繊維、石こう繊維、金属繊維などの無機繊維および炭素繊維などが挙げられる。

また粒状の強化材としては、ワラストナイト、

セリサイト、カオリン、マイカ、クレー、ベントナイト、アスベスト、タルク、アルミナシリケートなどの珪酸塩、アルミナ、塩化珪素、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、酸化チタンなどの金属酸化物、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ドロマイトなどの炭酸塩、硫酸カルシウム、硫酸バリウムなどの硫酸塩、ガラス・ビーズ、窒化ホウ素、炭化珪素およびシリカなどが挙げられ、これらは中空であってもよい。これら強化材は2種以上を併用することが可能であり、必要によりシラン系およびチタン系などのカップリング剤で予備処理して使用することができる。

本発明の組成物の調製手段は特に制限はないが、PPS、オレフィン系重合体およびヒンダードフェノール系化合物と必要に応じて強化材とをPPSの融点以上の温度で押出機内で熔融混練後、ペレタイズする方法が代表的である。

なお、熔融混練温度は組成物の熔融を十分に行うため、通常、280℃以上、オレフィン系

共重合体の熱劣化およびゲル化防止の点から、通常、340℃以下、すなわち280～340℃が好ましい。

以下に実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説明する。

<実施例>

参考例1 (PPSの重合)

オートクレブに酸化ナトリウム3.26kg(25モル、結晶水40%を含む)、水酸化ナトリウム4g、酢酸ナトリウム三水和物1.36kg(約10モル)およびN-メチル-2-ピロリドン(以下NMPと称する)7.9kgを仕込み、攪拌しながら徐々に205℃まで昇温し、水1.36kgを含む留出水1.5ℓを除去した、残留混合物に1,4-ジクロロベンゼン3.75kg(25.5モル)およびNMP2kgを加え、265℃で4時間加熱した。反応生成物を70℃の温水で5回洗浄し、80℃で24時間減圧乾燥して、溶解粘度約2,500ポアズ(320℃、剪断速度1,000秒⁻¹)の粉末状PPS約2kgを得た。

イを備えた30mmφ単軸押出機(温度290～320℃)に供給し、テープを成形した。

次に上記組成物のアイゾット衝撃強度およびテープ表面のブツの有無を目視判定評価し、結果を第1表に示した。

第1表から明らかなように、本発明のPPS組成物はテープ表面のブツが極めて少なく、かつアイゾット衝撃強度がすぐれたものであり、極めて実用価値の高いシートおよびチューブ用途に適した材料であることが判明した。

実施例4

PPSの粉末を“ライトン”PR-06(フイリップス・ベトロリアム社製ポリフェニレンスルフィド)にした以外は実施例1と同様に行い第1表に併せて示した。

比較例1

ヒンダートフェノール系化合物を配合しない以外は、実施例1と同様に行い、結果を第1表に示した。アイゾット衝撃強度は高いが、シート表面に多数のブツがあった。

同様の操作を繰返し、以下に記載の実施例に供した。

実施例1～3

参考例1で得られたPPS粉末約2kgを90℃に加熱されたpH4の酢酸水溶液20ℓ中に投入し、約30分間攪拌し絞った後、濾過し、濾液のpHが7になるまで約90℃の脱イオン水で洗浄し、120℃で24時間減圧乾燥して粉末状とした。

このPPS粉末とエチレン-メタクリル酸グリシジル(88/12重量比)共重合体ヒンダートフェノール化合物および必要に応じてエラストマーを第1表に示した組成でドライブレンドした後、290～320℃に設定した40mmφ単軸押出機に供給し、熔融混練してPPS組成物ペレットを得た。

このペレットをシリンダー温度300～320℃、金型温度150℃に設定した射出成形機に供給し、テストピースを成形した。また、上記ペレットを幅20mm×厚さ1mmのテープゲ

比較例2

実施例1と同じヒンダートフェノール系化合物を8重量部配合した以外は実施例1と同様に行った。

シート表面のブツは解消したが、アイゾット衝撃強度が大幅に低下した。

第 1 表

			実 施 例				比 較 例	
			1	2	3	4	1	2
配 合 組 成	参 考 例 1 の P P S	部 数	80	90	70		80	80
	" ライトン " P R O 6	部 数				80		
	オレフィン系共重合体 ¹⁾	部 数	20	10	20	20	20	20
	ヒンダードフェノール系化合物 (種 類)	部 数	1.0 (a)	0.5 (b)	2.0 (c)	1.0 (a)		8.0 (a)
	エ ラ ス ト マ ー ²⁾				10			
特 性	アイゾッチ衝撃強さノッチ付き	kg f-cm/cm	62	55	70以上	45	65	25
	テープ表面のブツの有無		なし	なし	なし	なし	あり	なし

注 1) エチレン/メタクリル酸グリシジル=88/12重量%共重合体

2) エチレン/プロピレン=85/15モル%共重合体

(a) : N, N'-ヘキサメチレンビス(3,5-ジターシャリブチル-4-ヒドロキシヒドロシナマミド)

(b) : ベンタエリスリチルテトラキス(3-(3,5-ジターシャリブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート)

(c) : 2,2-チオビス(4-メチル-6-ターシャリブチルフェノール)

<発明の効果>

本発明のPPS組成物によれば、成形品の衝撃強度にすぐれ、しかも溶融押出品の表面ブツを著しく低減することができるため、シートおよびチューブ用材料としての実用価値が極めて大きい。

特許出願人 東レ株式会社